

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63065927  
PUBLICATION DATE : 24-03-88

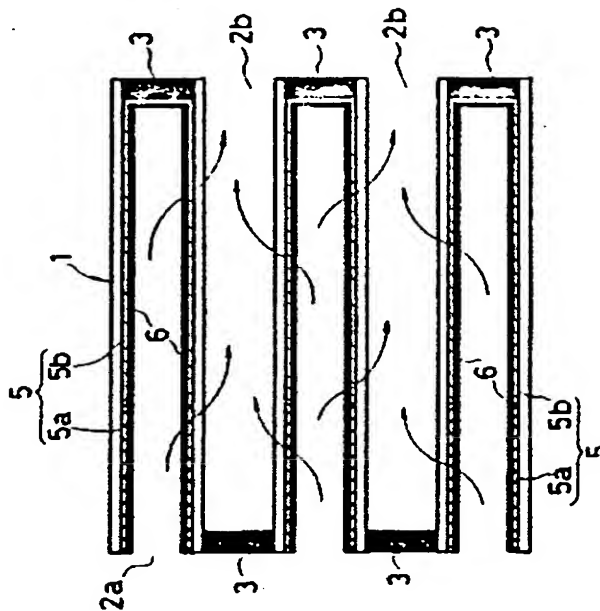
APPLICATION DATE : 05-09-86  
APPLICATION NUMBER : 61208906

APPLICANT : CATALER KOGYO KK;

INVENTOR : SATO MASAYASU;

INT.CL. : B01D 46/42 B01D 46/24 B01D 53/36  
B01J 23/40 B01J 23/72 F01N 3/02

TITLE : CATALYTIC FILTER FOR REMOVING  
PARTICULATES



ABSTRACT : PURPOSE: To enhance firing properties of particulates and to wholly burn and propagate the particulates fired in the front side of a honeycomb type filter up to the rear side of the filter by holding platinum group elements excellent in oxidation activity to the inlet side of gas of the honeycomb type filter.

CONSTITUTION: In a catalytic filter for removing particulates, a coated filter 5 of alumina is formed on the surface of the side wall of the cell of a honeycomb type filter. On the whole alumina coated layer 5 a rare earth metal oxide is carried, and furthermore at least one kind of platinum group catalytic metal is carried at the gas inlet side of the honeycomb type filter. Further the above- mentioned coated layer 5 is coated with a copper plate 6. Therefore since the upper part of the coated layer of alumina is wholly plated by copper good in heat transfer, particulates fired in the front side of the filter can be wholly burned and propagated to the rear side of the filter.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A)

昭63-65927

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月24日

B 01 D 46/42  
46/24  
53/36  
B 01 J 23/40  
23/72  
F 01 N 3/02

1 0 4

3 0 1

B-6703-4D  
C-6703-4D  
Z-8516-4D  
A-7918-4G  
A-7918-4G  
E-7910-3G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 パティキュレート除去用触媒フィルタ

⑯ 特 願 昭61-208906

⑰ 出 願 昭61(1986)9月5日

⑱ 発 明 者 寺 田 衛 静岡県小笠郡浜岡町佐倉2398番地の2

⑲ 発 明 者 佐 藤 真 康 静岡県小笠郡大東町大坂417番地

⑳ 出 願 人 キヤタラー工業株式会社 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴 江 武 彦 外2名

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

パティキュレート除去用触媒フィルタ

### 2. 特許請求の範囲

(1) ガス入口側のセル開口部を1個おきに盲栓で閉塞すると共に、ガス出口側では入口側で盲栓をしないセルについてのみ開口部を盲栓で塞ぎ、入口側で盲栓をしたセルについては開口部を解放しておくことにより、担体壁面のポアを通過してガスを流すようにしたハニカム型フィルタにおいて、ガス入口側の開口部が解放されているセルの側壁表面に形成されたアルミナコーティング層と、該アルミナコーティング層全体に担持された稀土類金属酸化物と、前記アルミナコーティング層のガス入口側部分にのみ担持された少なくとも一種の白金族元素からなる触媒金属とを具備し、且つ少なくとも前記アルミナコーティング層の表面に、該表面が完全には被覆されない程度に銅メッキを施してなることを特徴とするパティキュレート除去用触媒フィルタ。

(2) 前記稀土類金属酸化物が酸化セリウム、酸化ランタン、或いはそれらの複合酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の触媒フィルタ。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明はディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるパティキュレートを除去し、排気を浄化するために用いられるパティキュレート捕集用の触媒フィルタに関する。

#### (従来の技術)

ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるパティキュレート中には発癌物質が含まれるため、これを除去することが環境衛生上の重要な課題となっている。このため、排気系に設けたフィルタでパティキュレートを捕集し、捕集したパティキュレートをオイルバーナー、軽油バーナー、電気ヒータ等の熱源で燃焼する方法が従来行なわれている。また、ディーゼルエンジン系では噴射ポンプの噴射時間を遅らせて未燃の炭化水素や一

酸化炭素を発生させ、この未燃ガスがフィルタに担持した酸化触媒で酸化される際の反応熱を利用することにより、捕集したパティキュレート燃焼させる方法が提案されている（特開昭58-72611号公報、特開昭58-187511号公報参照）。

上記の方法において、パティキュレートの捕集にはハニカム構造の微粒子フィルタ（以下ハニカム型フィルタという）、三次元網目構造を有するセラミックフルタ、更にはスチールウールやワイヤーメッシュによるもの等が従来用いられている。またこれら従来のパティキュレート捕集用フィルタのなかには、酸化触媒として銅、銀、コバルト、マンガン、パラジウム等が担持されたものも知られている。

第2図は、特開昭58-185919号公報に開示されている従来のハニカム型フィルタの断面構造を示している。同図において、1はハニカム構造を有するセラミックスモノリス担体である。該担体のガス入口側のセル開口部2aは1個おきに盲栓3で閉塞されている。ガス出口側のセル開口部2b

は、入口側開口部2aが閉塞されていないセルについてのみ盲栓3で塞ぎ、入口側に盲栓を施したセルについては開口部2bを開けてある。従って、排気ガスは流路中矢印で示したようにセル側壁4のポアを通過して流れ、その際に随伴するパティキュレートが捕集除去される。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ハニカム型フィルタは、上記のようにハニカム担体の両端を交互に盲栓で塞ぐことにより、セル側壁に設けてある数 $\mu$ ～数十 $\mu$ のポアを通過してガスが流れるようになっているため、パティキュレート捕集率が他のフィルタよりも高い利点を有している。

しかしながら、捕集されたパティキュレートをバーナーや電気ヒータ等で燃焼する場合、フィルタの前面やフィルタの中心部のみが燃焼し、フィルタ外周部の燃焼性が悪いという問題がある。

上記事情に鑑み、本発明は従来のハニカム型フィルタにおける問題点を解決し、パティキュレート捕集率が高く、且つ燃焼性に優れたパティキュ

レート除去用触媒フィルタを提供しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明によるパティキュレート除去用触媒フィルタは、ガス入口側のセル開口部を1個おきに盲栓で閉塞すると共に、ガス出口側では入口側で盲栓をしないセルについてのみ開口部を盲栓で塞ぎ、入口側で盲栓をしたセルについては開口部を解放しておくことにより、担体壁面のポアを通過してガスを流すようにしたハニカム型フィルタにおいて、ガス入口側の開口部が解放されているセルの側壁表面に形成されたアルミナコーティング層と、該アルミナコーティング層全体に担持された稀土類金属酸化物と、前記アルミナコーティング層のガス入口側部分にのみ担持された少なくとも一種の白金族元素からなる触媒金属とを具備し、且つ少なくとも前記アルミナコーティング層の表面に、該表面が完全には被覆されない程度に銅メッキを施してなることを特徴とするものである。

本発明に用いる白金族元素の金属としては、白

金、パラジウム、ロジウムが好適である。

また、稀土類金属酸化物としては酸化セリウム、酸化ランタン、或いはこれらの複合酸化物が好ましい。これら稀土類金属酸化物は、通常の場合イオンとして含浸され、その後の焼成工程で酸化物に転化される。

本発明における銅メッキは、無電界メッキ液を用いて形成することができる。その際、メッキ層がアルミナコーティング層の全表面を覆ってしまうと、担持させた触媒が有効な触媒表面を提供できない。従って、銅メッキは完全にメタライズされた被覆層とならない程度に形成する必要がある。このような状態の銅メッキを得るには、0.0005～0.005 g/cm<sup>2</sup>程度のメッキ量が好ましい。また、銅メッキは前記アルミナコーティング層表面にのみ形成すれば充分であるが、ハニカム型フィルタの全体に被覆してもよい。

なお、パティキュレートの燃焼性をより一層向上させるために、ハニカム型フィルタの前面に密着するように電気ヒータを設けることが好ましい。

次に、本発明のパーティキュレート除去用触媒フィルタの一態様につき、第1図を参照してより具体的に説明する。なお、同図において第2図の従来例と同一の部分には同一の参照番号を付した。

この触媒フィルタでは、第2図に示した従来のハニカム型フィルタのセル側壁表面にアルミナのコーティング層6を形成している。図示のように、アルミナコーティング層6はガス入口側が解放されているセルの側壁にのみ設けられている。該アルミナコーティング層6には全体に稀土類金属酸化物が担持され、更にハニカム型フィルタのガス入口側、即ち第2図のアルミナコーティング層の6aに相当する部分には少なくとも一種の白金族触媒金属が担持されている。従って、6a部分に稀土類酸化物及び白金族金属の両方が、また6bの部分には稀土類金属酸化物のみが担持されている。更に、上記コーティング層6の上には銅メッキ層6が被着されている。該メッキ層6はコーティング層としては不完全で、従って表面は金属光沢をもっていない。

#### (実施例)

##### 実施例1

ハニカム型フィルタを吸水処理し、活性アルミナを含むスラリーを10~200 g/gの吸引条件下でコーティングした後、250℃で乾燥した。次いで、硝酸セリウム溶液でCe 0.3M/lを担持し、700℃で1時間焼成した。このようにして得られたハニカム型フィルタのガス入口側に、PdCl<sub>2</sub>水溶液を用いてPd 1g/lを担持した。更に、このサンプルをSnCl<sub>2</sub>とHClとの混合水溶液に10分間浸漬し、充分水洗した後、PdCl<sub>2</sub>水溶液に5分間浸漬して再び充分水洗した。更に、このサンプルをCuSO<sub>4</sub>水溶液とHCHO溶液の混合比が1:1の溶液に浸漬し、Cu 0.3M/lをメッキした。

このようにして得られたハニカム型触媒フィルタにつき、パーティキュレート捕集率を測定し、SV=8600Hr<sup>-1</sup>の条件下で着火温度および燃焼率を測定した。その結果を表1に示す。

なお、上記のようにアルミナコーティング層6をガス入口側が解放されているセルの側壁にのみ形成しているのは、矢印で示したガス流から明らかなように、ガス中に含まれるパーティキュレートの殆どがこちらの側で捕捉されるからである。即ち、パーティキュレートを燃焼させるための触媒はパーティキュレートが捕捉される側に存在すれば充分であり、パーティキュレートが殆ど存在しない部分に設けても無駄だからである。

#### (作用)

本発明のパーティキュレート除去用触媒フィルタは、ハニカム型フィルタのガス入口側に酸化活性に優れた白金族元素が担持されているので、パーティキュレートの着火性が高い。しかも、活性アルミナ安定化作用を有し且つ白金族に対し助触媒効果のある稀土類金属酸化物がアルミナコーティング層の全体に担持され、更にアルミナコート層上が全体に熱伝達の良好な銅によりメッキ処理されているので、フィルタ前側で着火したパーティキュレートがフィルタ後側まで全体に燃焼伝播する。

##### 実施例2

ハニカム型フィルタを実施例1と同様にして活性アルミナをコートして乾燥後、硝酸ランタン及び硝酸セリウム水溶液でLaとCeを夫々0.15M/l担持し、更に700℃で1時間焼成した。このようにして得たハニカム型フィルタのガス入口側に、PdCl<sub>2</sub>水溶液を用いてPd 0.5g/lを担持し、更にRhCl<sub>3</sub>水溶液を用いてRhを0.5g/lを担持した。更に、実施例1と同様にCu 0.3M/lをメッキした。

このようにして得られたハニカム型触媒フィルタについて、実施例1と同様にパーティキュレート捕集率、着火温度および燃焼率を測定した。その結果を表1に示す。

##### 実施例3

ハニカム型フィルタを実施例1と同様にして活性アルミナをコートして乾燥後、硝酸ランタンを0.3M/l担持し、次いで700℃で1時間焼成した。こうして得られたハニカムのガス入口側に、塩化白金酸溶液を用いてPt 1g/lを担持した。

更に、実施例1と同様にCu 0.3M/lをメッキした。

上記で得られたハニカム型触媒フィルタを用い、実施例1と同様にパティキュレート捕集率、着火温度および燃焼率を測定した。結果は表1に示した通りである。

#### 比較例1

ハニカム型フィルタの基材（活性アルミナコート版なし、触媒金属なし、銅メッキなし）について、実施例1と同様にパティキュレート捕集率、着火温度および燃焼率を測定した。その結果を表1に示す。

#### 比較例2

ハニカム型フィルタを吸水処理し、活性アルミナを含むスラリーを10~200 mm Hgの吸引条件下でコートし、250℃で乾燥した後、700℃で1時間焼成した。このサンプルに対し、PdCl<sub>2</sub>水溶液を用いて全体にPd 0.5g/lを担持させ、更にRh 0.5g/lを担持させた。

こうして得られたハニカム型触媒フィルタにつ

いてPd 1g/lを全体に担持した。更に、比較例3と同様の方法でこのサンプルにCu 0.3M/lをメッキした。

こうして得られたハニカム型触媒フィルタについて、実施例1と同様にパティキュレート捕集率、着火温度および燃焼率を測定したところ、表1に示す結果が得られた。

#### 比較例5

ハニカム型フィルタに対し、比較例2と同様にして活性アルミナをコートし、硝酸セリウム水溶液を用いてCe 0.3M/lを担持した後、700℃で1時間焼成した。このサンプルに対し、比較例3と同様の方法でCu 0.3M/lをメッキした。

上記で得られたハニカム型触媒フィルタについて実施例1と同様にパティキュレート捕集率、着火温度および燃焼率を測定したところ、表1に示す結果を得た。

#### 比較例6

比較例2と同様にしてハニカム型フィルタに活性アルミナをコートし、硝酸セリウム水溶液を用

いて実施例1と同様にパティキュレート捕集率、着火温度および燃焼率を測定した。その結果を表1に示す。

#### 比較例3

ハニカム型フィルタに対して比較例2と同様に活性アルミナをコートし、焼成した。このサンプルをSnCl<sub>2</sub>とHClとの混合水溶液に10分間浸漬し、充分に水洗した後、PdCl<sub>2</sub>水溶液に5分間浸漬して再び充分水洗した。更に、このサンプルをCuSO<sub>4</sub>水溶液とHClH<sub>2</sub>O溶液の混合比が1:1の溶液に浸漬し、Cu 0.3M/lのメッキサンプルを得た。

こうして得たハニカム型触媒フィルタを用い、実施例1と同様にパティキュレート捕集率、着火温度及び燃焼率を測定したところ、表1に示す結果が得られた。

#### 比較例4

比較例2と同様にしてハニカム型フィルタに活性アルミナをコート後、焼成したサンプルに対し、PdCl<sub>2</sub>水溶液を用いてフィルタのガス入口側

いてCe 0.3M/lを担持した後、700℃で1時間焼成した。このサンプルのガス入口側に、PdCl<sub>2</sub>水溶液を用いてPd 1g/lを担持した。

こうして得られたハニカム型触媒フィルタについて、実施例1と同様にパティキュレート捕集率、着火温度および燃焼率を測定した。結果は表1に示した通りである。

#### 実施例4

実施例1と比較例4について、夫々20回再生した時のパティキュレート燃焼率を測定したところ、表2に示す結果が得られた。

表 1

	※1 パティキュレート 捕 集 率	※2 パティキュレート 着 火 温 度	パティキュレート 燃 焼 率
※ 実施例 1	85%	400℃	87%
“ 2	85%	390℃	93%
“ 3	83%	395℃	90%
※ 比較例 1	50%	700℃	25%
2	85%	450℃	78%
“ 3	85%	450℃	77%
“ 4	84%	410℃	85%
“ 5	86%	450℃	78%
“ 6	82%	450℃	77%

※ 実施例1～3、比較例1～6で使用するフィルタは、全て同容量

※1 入ガス温度 200℃、エンジン回転数2000rpm

※2 パティキュレートが燃え始める温度

表 2

	パティキュレート燃焼率
実 施 例 1	77%
比 較 例 4	68%

上記実施例1～3の結果と比較例2～6の結果とを比較すれば明らかなように、ハニカム型フィルタにセリウム及び／又はランタンを担持し、ハニカム型フィルタのガス入口側に白金側元素を担持し、且つ全体に銅メッキを施して得られた本発明のパティキュレート着火温度で約10～80℃、パティキュレート燃焼率で約10～18%向上した。また、表2の実施例1と比較例4との比較から明らかなように、セリウムを担持したものは、パティキュレート燃焼率で約10%向上している。

〔発明の効果〕

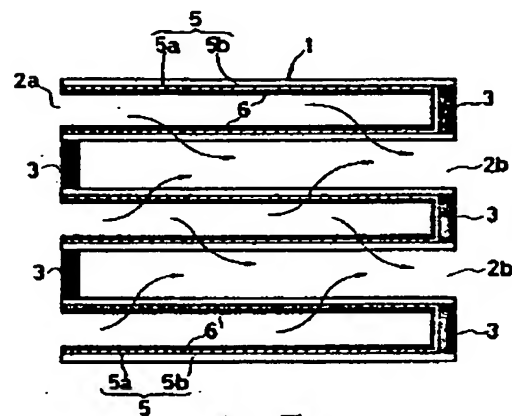
以上詳述したように、本発明によによるパティキュレート除去用触媒フィルタはパティキュレート捕集率が高く、且つ燃焼性に優れる等、顕著な

効果を奏するものである。

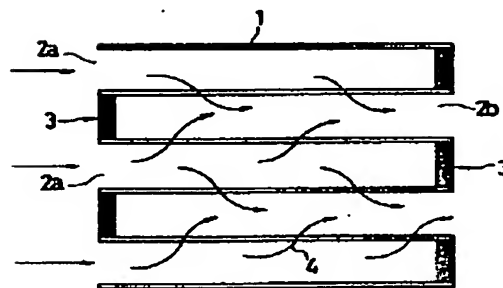
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例になるパティキュレート除去用触媒フィルタの断面構造を概略的に示す説明図、第2図は従来のハニカム型フィルタの断面構造を概略的に示す説明図である。

1…セラミックモノリス担体、2…ハニカムセル、2a…ガス入口側セル開口部、2b…ガス出口側セル開口部、3…盲栓、4…セル側壁、5…アルミナコーティング層、5a…白金族触媒金属が担持されている部分、5b…稀土類酸化物のみが担持されている部分、6…銅メッキ層。



第1図



第2図

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦